

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072405

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 5/08  
G03D 13/00

(21)Application number : 2000-268559

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : SOKU MAN HO KIMURA

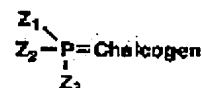
(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMATION METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having high sensitivity, low fog, an excellent color tone (blackness) of imaging silver and good shelf stability and to provide an image formation method using the photo sensitive material.

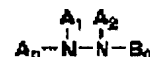
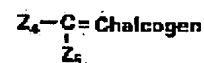
SOLUTION: (1) In the heat developable photosensitive material with a photosensitive layer containing an organic silver salt, a binder, photosensitive silver halide chemically sensitized with a chalcogen sensitizer and a maximum density enhancer on a base, the chalcogen sensitizer is at least one compound of formula (1-1) or (1-2) and the photosensitive layer contains at least one maximum density enhancer of formula (2). (2) In the heat developable photosensitive material (1), the photosensitive layer further contains a fog restrainer of the formula R1-(S)m-(SO2)n-R2.

一般式(1-1)



一般式(2)

一般式(1-2)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72405

(P2002-72405A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 1	G 0 3 C 1/498	5 0 1 2 H 1 1 2
	5 0 2		5 0 2 2 H 1 2 3
	5 0 4		5 0 4
5/08	3 5 1	5/08	3 5 1
G 0 3 D 13/00		G 0 3 D 13/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-268559(P2000-268559)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 ソク マン ホー キムラ

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H112 AA03 AA11 BC01 BC08 BC32  
BC41

2H123 AB00 AB03 AB23 BB00 BB24

BB25 BB27 CA00 CA05 CA20

CA22 CB00 CB03

(54)【発明の名称】 熱現像感光材料とそれによる画像形成方法

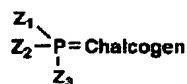
(57)【要約】

【課題】 高感度でカブリが低く、画像銀の色調（黒色度）が優れ、保存安定性が良好な熱現像感光材料とそれによる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 ①支持体上に有機銀塩、バインダー、カルコゲン増感剤により化学増感が施された感光性ハロゲン化銀及び最高濃度向上剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該カルコゲン増感剤が下記一般式(1-1)又は(1-2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であり、かつ該感光層が下記一般式(2)で表される最高濃度向上剤から選ばれる少なくとも1種を含有する。②前記①において、感光層がR<sub>1</sub>-(S)<sub>n</sub>-(SO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>2</sub>で表されるカブリ抑制剤を含有する。

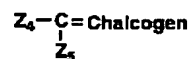
【化1】

一般式(1-1)



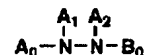
【化2】

一般式(1-2)



【化3】

一般式(2)

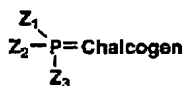


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に非感光性有機銀塩、バインダー、カルコゲン増感剤により化学増感が施された感光性ハロゲン化銀及び最高濃度向上剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該カルコゲン増感剤が下記一般式(1-1)又は(1-2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であり、かつ該感光層が下記一般式(2)で表される最高濃度向上剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

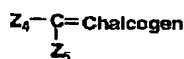
## 一般式(1-1)



(式中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 及び $Z_3$ は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR_7$ 、 $-NR_8$  ( $R_9$ )、 $-SR_{10}$ 、 $-SeR_{11}$ 、ハロゲン原子又は水素原子を表す。 $R_7$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子又はカチオンを表し、 $R_8$ 及び $R_9$ は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表す。また、 $Z_1$ と $Z_2$ 、 $Z_2$ と $Z_3$ 、 $Z_3$ と $Z_1$ とが互いに環を形成してもよい。 $\text{Chalcogen}$ は、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表す。 $P$ はリン原子を表す。)

## 【化2】

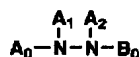
## 一般式(1-2)



(式中、 $Z_4$ 及び $Z_5$ は各々、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、 $-NR_1$  ( $R_2$ )、 $-OR_3$ 又は $-SR_4$ を表す。 $R_1$ 及び $R_2$ は各々、水素原子、アシル基、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基を表す。また、 $Z_4$ と $Z_5$ とで環を形成してもよい。 $\text{Chalcogen}$ は、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。)

## 【化3】

## 一般式(2)



(式中、 $A_0$ は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $-G_0-D_0$ を表し、 $G_0$ は $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NG_1D_1)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-P(O)(G_1D_1)-$ を表し、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-N(D_1)-$ を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ

基、又はアリールチオ基を表す。 $B_0$ は置換基を表し、 $A_1$ 及び $A_2$ はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。)

【請求項2】 前記感光層が下記一般式(3)で表されるカブリ抑制剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

一般式(3)  $R_1 - (S)_m - (SO_2)_n - R_2$

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $-SO_2-R_2$ 、又は互いに結合して環を形成することができる原子群を表す。 $m$ は1~6の整数を表し、 $n$ は0又は1を表す。)

【請求項3】 請求項1又は2記載の熱現像感光材料を、600~900nmの赤外レーザーで露光して画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載の熱現像感光材料を、露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載の熱現像感光材料を、走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 請求項1又は2記載の熱現像感光材料を、露光後80℃以上200℃以下の温度で加熱して現像することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像感光材料及びそれによる画像形成方法に関し、詳しくは、高感度でカブリが低く、鮮鋭性に優れ、保存安定性が改良され、かつ銀色調に優れる熱現像感光材料及びそれによる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題になり、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザーイメージャーやイメージセッター用出力フィルムとして適する熱現像により写真画像を形成する技術が必要とされている。

【0003】熱現像により写真画像を形成する熱現像感光材料(以降、単に「感光材料」ともいう)は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号及びD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shelly)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ

(Shepp) 編集、第2頁、1969年に開示されている。

【0004】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば、有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）及び還元剤を、通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしに進行する。

【0005】しかし、上記熱現像感光材料には、画像のない白地部分に望ましくない銀が生成が生じカブリを形成するという欠点がある。この画像のカブリを抑制する技術として、これまで様々なハロゲン化合物を用いる方法が提案されており、例えば米国特許第3874946号、同4459350号、同5340712号、同4756999号、同5594143号、同5374514号、特開昭58-59439号、同59-46641号、同59-57233号等に開示されている。

【0006】しかし、上記技術はカブリ防止の効果が充分でなく、あるいはカブリ防止効果が高いものは、大幅な感度低下を引き起こすなどの問題があり改善が必要であった。また、熱現像感光材料を長期間保存した際、その保存環境により性能（カブリ、感度など）変動をしばしば引き起こす問題があった。

【0007】また、熱現像で形成された画像の副吸収が高く、画像銀で形成される画像の色調（銀色調）が黄色み等を帯びる問題があった。

【0008】

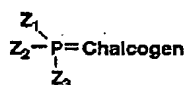
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でカブリが低く、熱現像感光材料の保存安定性が良好で、かつ銀色調に優れるレーザーイメージャー用及びイメージセッター出力フィルム用として適する熱現像感光材料とそれによる画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、以下の手段により達成された。

【0010】(1) 支持体上に非感光性有機銀塩、バインダー、カルコゲン増感剤により化学増感が施された感\*

一般式(1-1)



\* 光性ハロゲン化銀及び最高濃度向上剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該カルコゲン増感剤が前記一般式(1-1)又は(1-2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であり、かつ該感光層が前記一般式(2)で表される最高濃度向上剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】(2) 前記感光層が前記一般式(3)で表されるカブリ抑制剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする上記(1)記載の熱現像感光材料。

【0012】(3) 上記(1)又は(2)に記載の熱現像感光材料を、600～900nmの赤外レーザーで露光して画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【0013】(4) 上記(1)又は(2)に記載の熱現像感光材料を、露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【0014】(5) 上記(1)又は(2)に記載の熱現像感光材料を、走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【0015】(6) 上記(1)又は(2)に記載の熱現像感光材料を、露光後80℃以上200℃以下の温度で加熱して現像することを特徴とする画像形成方法。

【0016】本発明は、熱現像感光材料の感光層に、一般式(1-1)または(1-2)で表されるカルコゲン増感剤で化学増感されたハロゲン化銀、及び一般式

(2)で表される最高濃度向上剤を含有させることによって、高感度でカブリが低く、熱現像感光材料の保存安定性が良好で、かつ銀色調に優れる点において予想を越える効果が得られた発明であり、上記手段にさらに一般式(3)で表されるカブリ抑制剤を併用することによってカブリ及び保存安定性をさらに改善し得た発明である。

【0017】以下に、本発明の詳細について説明する。本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(1-1)又は(1-2)で表されるカルコゲン増感剤の少なくとも1種により化学増感が施された感光性ハロゲン化銀、及び下記一般式(2)から選ばれる少なくとも1種の最高濃度向上剤を含有する感光層を有する。

【0018】

【化4】

【0019】一般式(1-1)において、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及び

Z<sub>3</sub>は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、-OR<sub>7</sub>、

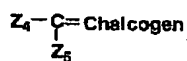
—NR<sub>8</sub> (R<sub>9</sub>)、—SR<sub>10</sub>、—SeR<sub>11</sub>、ハロゲン原子、又は水素原子を表す。R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子またはカチオンを表し、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表す。

【0020】Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>で表される脂肪族基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基、フェネチル基）を表す。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>で表される芳香族基は、単環または縮環のアリール基（例えば、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-スルホフェニル基、α-ナフチル基、4-メチルフェニル基）を表す。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基（例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基）を表す。R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>で表されるカチオンは、アルカリ金属原子またはアンモニウムを表し、Xで表されるハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはハ素原子を表す。一般式(1-1)中、好ましくはZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>またはZ<sub>3</sub>が、脂肪族基、芳香族基または—OR<sub>7</sub>であり、R<sub>7</sub>が脂肪族基または芳香族基である。また、Z<sub>1</sub>とZ<sub>2</sub>、Z<sub>2</sub>とZ<sub>3</sub>、Z<sub>3</sub>とZ<sub>1</sub>とが、互いに環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表す。

【0021】

【化5】

一般式(1-2)



【0022】一般式(1-2)において、Z<sub>4</sub>及びZ<sub>5</sub>は、各々アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、アダマンチル基、t-オクチル基）、アルケニル基（例えば、ビニル基、プロペニル基）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基）、アリール基（例えば、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-オクチルスルファモイルフェニル基、α-ナフチル基）、複素環基（例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基）、—NR<sub>1</sub> (R<sub>2</sub>)、—OR<sub>3</sub>

または—SR<sub>4</sub>を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表す。アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基としては、一般式(1-1)におけるZ<sub>1</sub>と同様な例が挙げられる。ただし、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、水素原子またはアシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、ヘプタフルオロプロパノイル基、ジフルオロアセチル基、4-ニトロベンゾイル基、α-ナフトイル基、4-トリフルオロメチルベンゾイル基）であってもよい。また、Z<sub>4</sub>とZ<sub>5</sub>が環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄、セレン、テルルを表す。

【0023】一般式(1-1)または(1-2)で表されるカルコゲン増感剤は、酸化剤の存在に関わることなく、ハロゲン化銀粒子において、銀イオンと反応して増感核を形成し、化学増感することができる。

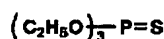
【0024】本発明のカルコゲン増感剤の使用量は、用いるカルコゲン増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境等により一様ではないが、概ねハロゲン化銀及び有機銀の総量1モル当たり、10<sup>-8</sup>～10<sup>-2</sup>モルが好ましく、より好ましくは10<sup>-5</sup>～10<sup>-3</sup>モルである。本発明における化学増感環境としては、特に制限はないが、pHは4～10が好ましく、より好ましくは5～8である。温度としては、有機溶媒中にハロゲン化銀を含むハロゲン化銀/有機銀乳剤においては、10～35℃が好ましく、より好ましくは15～27℃である。また、ゼラチン水溶液中の分散されたハロゲン化銀乳剤においては、30～65℃が好ましく、より好ましくは40～55℃である。また、従来技術のようにハロゲン化銀溶剤、例えば、チオシアン酸塩などを存在させると、ハロゲン化銀表面の銀イオンが増え、化学増感の速度を促進することができる。同様に腐食性物質、例えば、ジプロモプロメイト化合物(HBr [Br<sub>2</sub>]含有の化合物、例えば、ピリジンジプロモプロメイト、ビス(ジメチルアセトアミド)ジプロモプロメイト)やハロゲン化合物(例えば、FeBr<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>)やハロゲン(例えば、Br<sub>2</sub>)や酸(例えば、塩酸、酢酸)なども使用できる。カルコゲン増感剤の分解を促進する方法としては、ハロゲン化銀感光乳剤のpHを変更によっても得られる。

【0025】本発明においては、本発明のカルコゲン増感剤を2種以上使用してもよく、また本発明のカルコゲン増感剤に加えて、公知の化学増感剤を用いてもよい。例えば、本発明のカルコゲン増感剤におけるChalcogenが硫黄の場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせたり、本発明のカルコゲン増感剤におけるChalcogenがセレンの場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせたり、また本発明のカルコゲン増

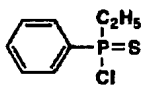
感剤におけるChalcogenがテルルの場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせて用いることが好ましい。

【0026】本発明のカルコゲン増感剤は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に良く知られている乳10 化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘ\*

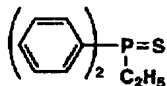
1-1



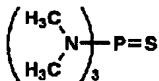
1-3



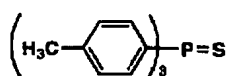
1-5



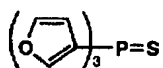
1-7



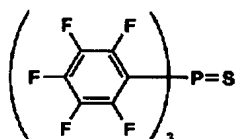
1-9



1-11



1-13



\*キサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、カルコゲン増感剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

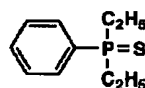
【0027】一般式(1-1)及び(1-2)で表される化合物は、当業者に周知の通常の方法にて合成することができる。

【0028】以下に、一般式(1-1)及び(1-2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

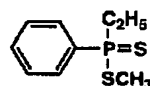
【0029】

【化6】

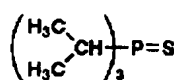
1-2



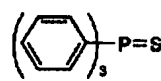
1-4



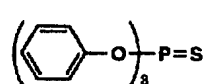
1-6



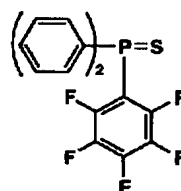
1-8



1-10



1-12

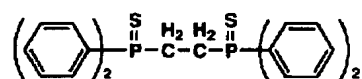


【0030】

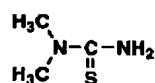
【化7】

9

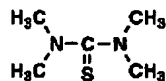
1-14



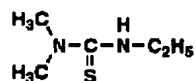
1-15



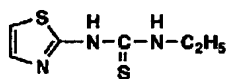
1-16



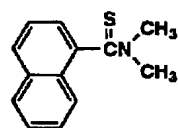
1-17



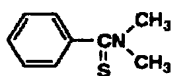
1-18



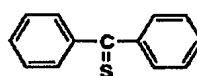
1-19



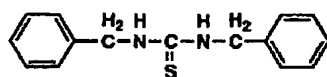
1-20



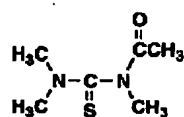
1-21



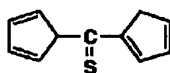
1-22



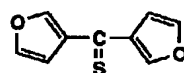
1-23



1-24

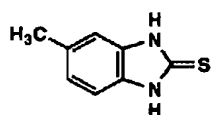


1-25

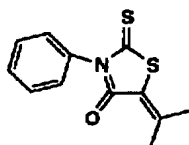


【0031】

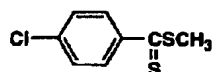
【化8】

11  
1-26

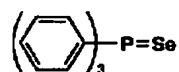
1-28



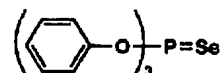
1-30



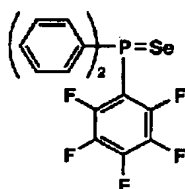
1-32



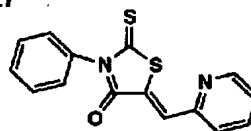
1-34



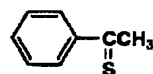
1-36



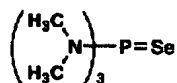
1-27



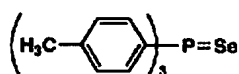
1-29



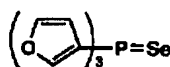
1-31



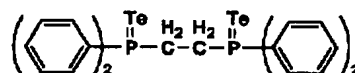
1-33



1-35

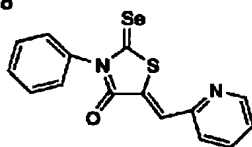


1-37

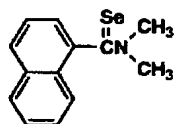


【0032】

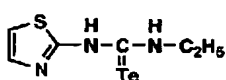
1-38



1-40

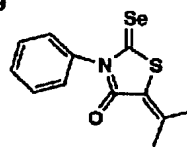


1-42

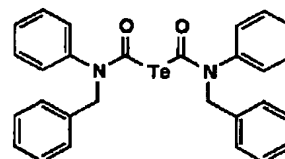


\*30\* 【化9】

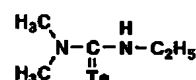
1-39



1-41



1-43

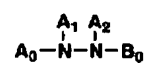


【0033】次に、一般式(2)で表される最高濃度向上剤について説明する。

【0034】

【化10】

一般式(2)





【0035】式中、 $A_0$ は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $-G_0-D_0$ を表し、 $B_0$ は置換基を表し、 $A_1$ 及び $A_2$ はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、又は $-N(D_1)-$ 基を表す。 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表す。 $D_0$ または $D_1$ で表される基は電子吸引性の置換基で置換するとさらに好ましい。

【0036】一般式(2)において、 $A_0$ で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルデヒド基、アルコキシ基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基(例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等)で置換されていてもよい。

【0037】一般式(2)において、 $A_0$ で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 $A_0$ で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素原子、硫黄原子、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられ、 $A_0$ として特に好ましいものはアリール基及び複素環基であり、 $A_0$ の芳香族基及び複素環基は置換基を有していてもよく、特に好ましい基としては、 $pK_a$ 7~11の酸性基を有する置換基で、具体的にはスルホンアミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基等が挙げられる。

【0038】一般式(2)において、 $A_0$ で表される $-G_0-D_0$ 基について説明する。 $G_0$ は、 $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$

基を表し、好ましい $G_0$ としては $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基で、特に好ましくは $-COCO-$ 基が挙げられる。 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_1$ で表される基は電子吸引性の置換基で置換するとさらに好ましい。

【0039】 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表し、好ましい $D_0$ としては水素原子、アルキル基、アルデヒド基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基等が挙げられる。 $D_0$ で表される基は電子吸引性の置換基で置換するとさらに好ましい。

【0040】また、一般式(2)において、 $A_0$ は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも1つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては炭素数8以上の写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられる。

【0041】上記ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

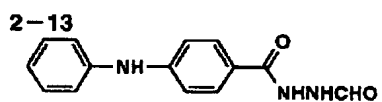
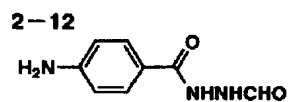
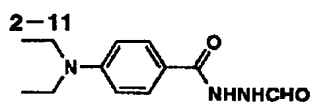
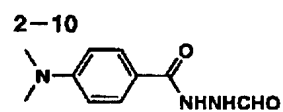
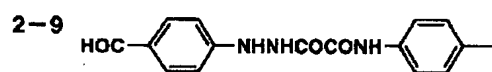
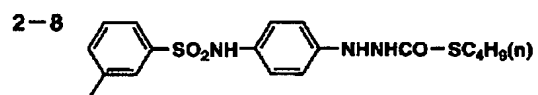
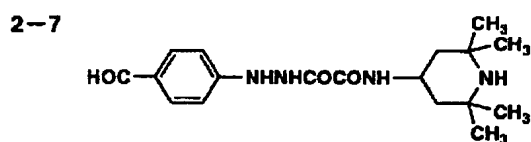
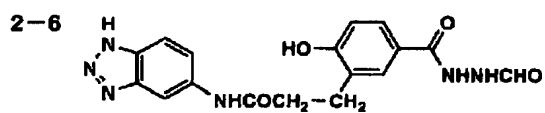
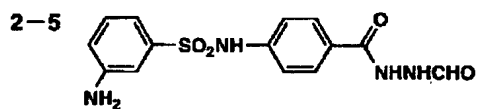
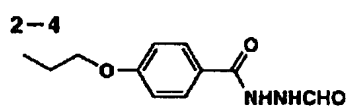
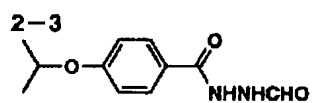
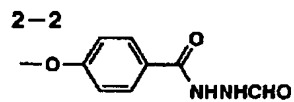
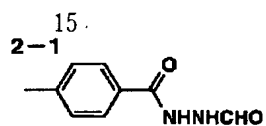
【0042】一般式(2)において、 $B_0$ は置換基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ であり、ここで $-G_0-D_0$ は $A_0$ における $-G_0-D_0$ 基と同義であり、 $A_0$ と $B_0$ は同じでも異なってもよい。

【0043】 $A_1$ 及び $A_2$ は、ともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基(例えばアセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等)、又はオキザリル基(例えばエトキザリル基等)を表す。

【0044】次に一般式(2)で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

【化11】



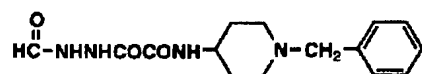
17  
2-14



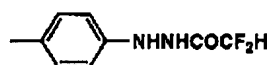
**2-15**



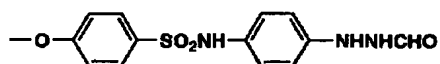
**2-16**



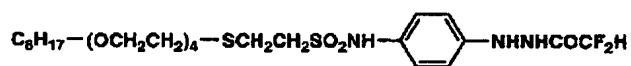
**2-17**



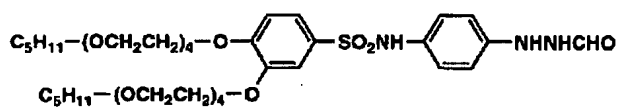
**2-18**



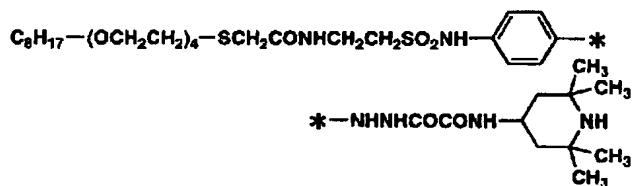
**2-19**



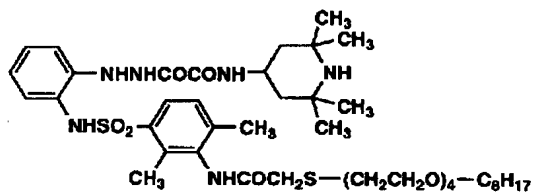
**2-20**

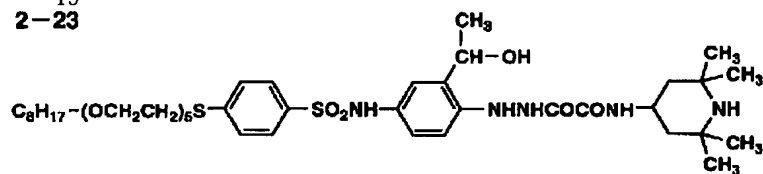


**2-21**



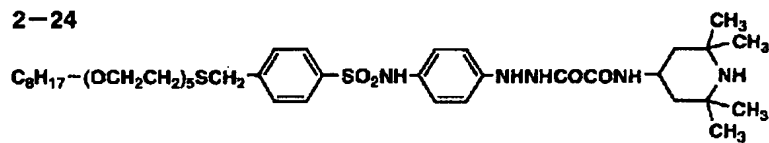
**2-22**



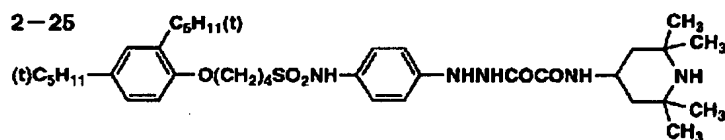
19  
2-23

20

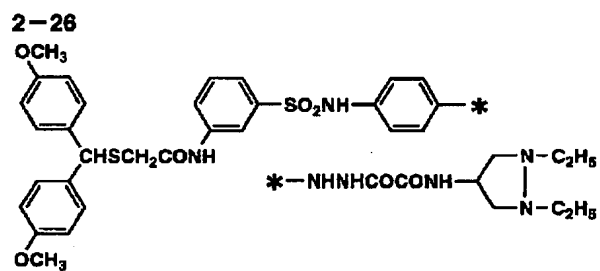
2-24



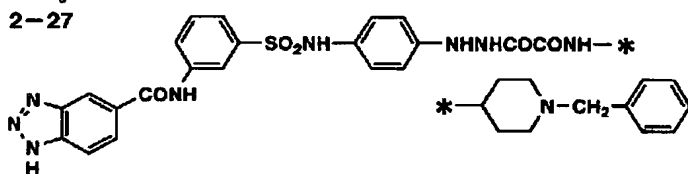
2-25



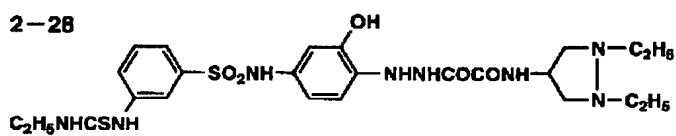
2-26

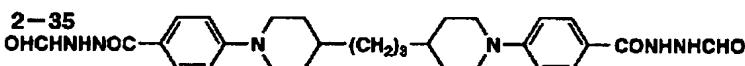
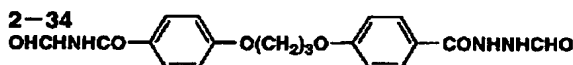
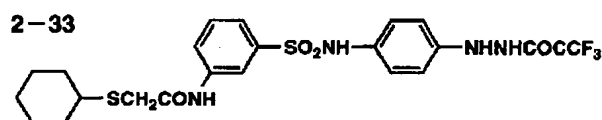
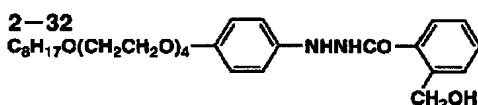
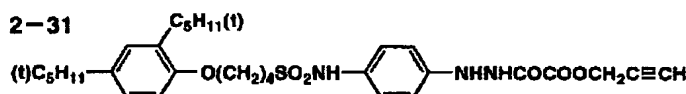
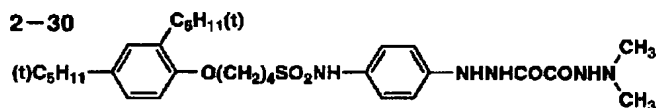
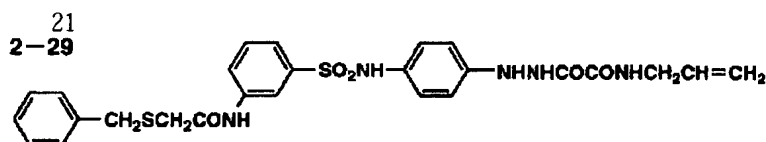


2-27



2-28





【0049】一般式(2)で表される化合物は、公知の方法により合成することができ、例えば米国特許第5, 229, 248号、第59～第80欄に記載された方法に準じて合成することができる。

【0050】本発明の一般式(2)で表される化合物の添加量には特に制限はないが、 $10^{-5}$ ～ $10$ モル/Agモルが好ましく、特に $10^{-3}$ ～ $1$ モル/Agモルが好ましい。本発明の一般式(2)で表される化合物は感光層でも非感光層でも添加することができるが、好ましくは感光層である。

【0051】本発明において、一般式(2)で表される最高濃度向上剤を含有する感光層は、上記以外の最高濃度向上剤を含有してもよい。そのような最高濃度向上剤として例えば下記が挙げられる。

【0052】Research Disclosure (以下「RD」と略記する) Item 23516号 (1983年11月号、P. 346) およびそこに引用された文献の他、米国特許第4, 080, 207号、同4, 269, 929号、同4, 276, 364号、同4, 278, 748号、同4, 385, 108号、同4, 459, 347号、同4, 478, 928号、同4, 560, 638号、同4, 686, 167号、同

4, 912, 016号、同4, 988, 604号、同4, 994, 365号、同5, 041, 355号、同5, 104, 769号、英国特許第2, 011, 391 B号、欧州特許第217, 310号、同301, 799号、同356, 898号、特開昭60-179734号、同61-170733号、同61-270744号、同62-178246号、同62-270948号、同63-29751号、同63-32538号、同63-104047号、同63-121838号、同63-129337号、同63-223744号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、同63-294552号、同63-306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、同1-100530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-276128号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号、同1-285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-139538号、同2-196234号、同2-196235号、同2-198440号、同2-198441号、同2-198442号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-

285343号、同2-289843号、同2-302750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、同6-289524号、同9-160164号等に記載されたものを挙げることができる。

【0053】また、これらの他にも特公平6-77138号に記載の(化1)で示される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物；特公平6-93082号に記載の一般式(I)で示される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物；特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で示される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7；特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で示される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)；特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で示される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物；特開平6-313951号に記載の(化1)で示される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物；特開平7-5610号に記載の一般式(I)で示される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38；特開平7-77783号に記載の一般式(II)で示される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102；特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で示される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44に記載されたものを用いることができる。

【0054】一般式(2)で表される最高濃度向上剤の添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、還元剤の種類、抑制剤の種類等により最適量は様ではない。本発明において、一般式(2)で表される最高濃度向上剤は感光層に隣接した構成層に含有してもよい。

【0055】本発明の一般式(2)で表される最高濃度向上剤は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセ

ルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0056】次に、本発明に用いられる一般式(3)で表されるカブリ抑制剤について説明する。

【0057】

一般式(3)  $R_1 - (S)_m - (SO_2)_n - R_2$

一般式(3)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $-SO_2-R_3$ ( $R_3$ は $R_2$ と同義である)、又は互いに結合して環を形成することができる原子群を表す。 $R_1$ と $R_2$ は同じでも異なってもよい。 $m$ は1～6の整数を表し、 $n$ は0又は1を表す。

【0058】 $R_1$ 及び $R_2$ で表される脂肪族基としては炭素数1～30、好ましくは1～20の直鎖又は分岐したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はシクロアルキル基が挙げられる。具体的には例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、アリル、2-ブテニル、7-オクテニル、プロパルギル、2-ブチニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル等の各基が挙げられる。

【0059】 $R_1$ 及び $R_2$ で表される芳香族基としては炭素数6～20のものが挙げられ、具体的には例えばフェニル、ナフチル、アントラニル等の各基が挙げられる。 $R_1$ 及び $R_2$ で表されるヘテロ環基としては、単環でも縮合環でもよく、O、S、及びN原子、アミノキシド基の少なくとも1種を環内に有する5～6員のヘテロ環基が挙げられる。具体的には例えば、ピロリジン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキシラン、モルホリン、チオモルホリン、チオピラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール及びこれらのベンゼン環類から導かれる基が挙げられる。 $R_1$ 及び $R_2$ で環を形成するものとしては4～7員環を挙げることができる。好ましくは5～7員環である。 $R_1$ 及び $R_2$ で好ましい基としては、ヘテロ環基および芳香族基であり、更に好ましくはヘテロ芳香環基である。

【0060】 $R_1$ 及び $R_2$ で表される脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基は更に置換基により置換されていてもよ

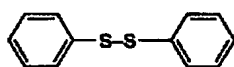
く、該置換基としてはハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えばベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等）、シアノ基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、*p*-メチルフェニルチオ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（例えば3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、1, 3-ジメチルウレイド基等）、スルファモイルアミノ基（ジメチルスルファモイルアミノ基、ジエチルスルファモイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボ

ニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、*p*-クロロフェノキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、チオスルホニル基（例えばメタンチオスルホニル基、フェニルチオスルホニル基等）、アシル基（例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等）、アミノ基（メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等）、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基（例えばピリジン-オキシド基等）、イミド基（例えばフタルイミド基等）、ジスルフィド基（例えばベンゼンジスルフィド基、ベンズチアゾリル-2-ジスルフィド基等）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等）が挙げられる。電子吸引性基を含有する置換基が特に好ましい。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はこれらの置換基の中から単独又は複数を有することができる。またそれぞれの置換基は更に上記の置換基で置換されていてもよい。mは1~6の整数を表し、好ましくは2又は3である。

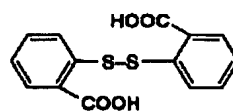
【0061】以下に一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

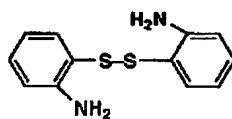
【化15】

27  
3-1

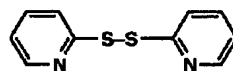
3-2



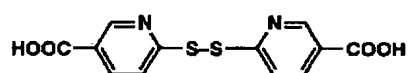
3-3



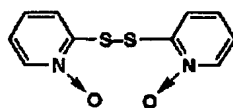
3-4



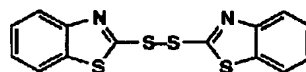
3-5



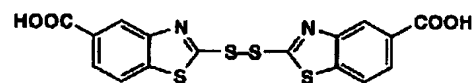
3-6



3-7



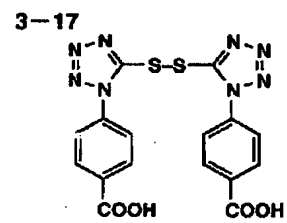
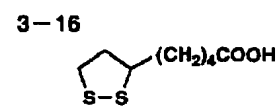
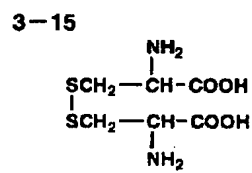
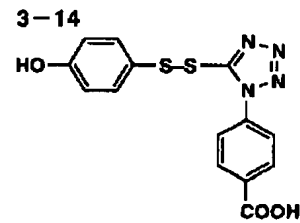
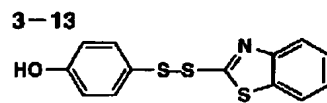
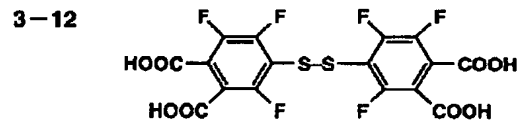
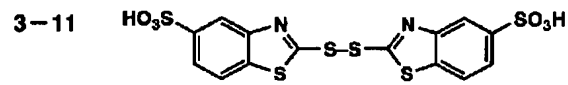
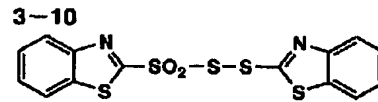
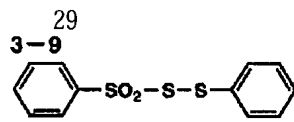
3-8



【0063】

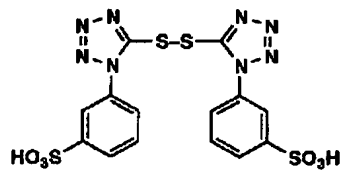
【化16】



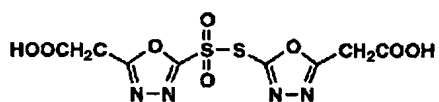


【0064】

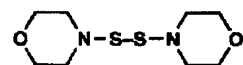
【化17】

31  
3-18

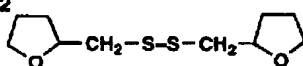
3-19



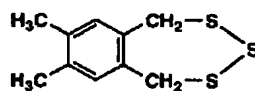
3-20

3-21  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{-S-S-}n\text{C}_4\text{H}_9$ 

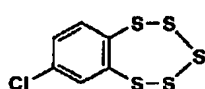
3-22



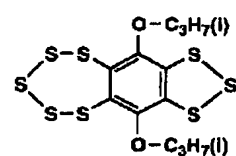
3-23



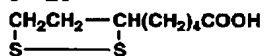
3-24



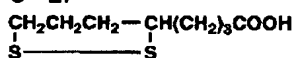
3-25



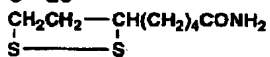
3-26



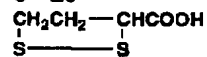
3-27



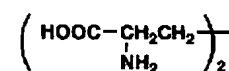
3-28



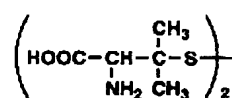
3-29



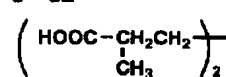
3-30

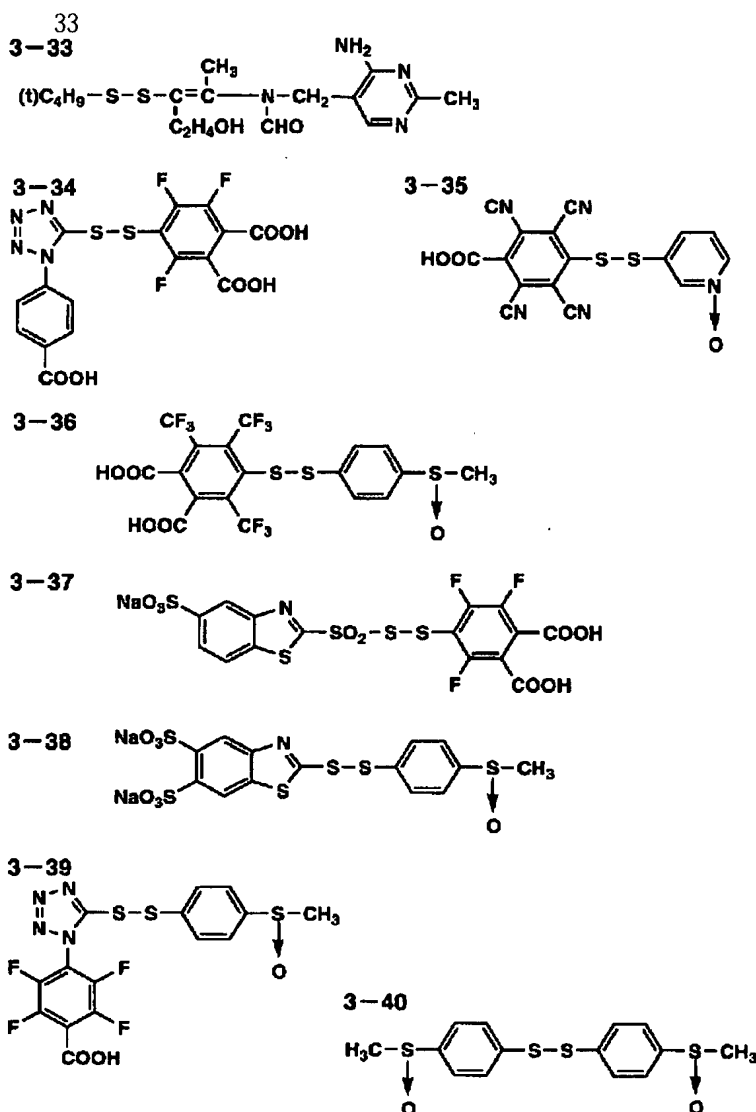


3-31



3-32





【0066】一般式(3)で表される化合物の合成方法は公知であり、容易に合成することができる。

【0067】一般式(3)で表されるカブリ抑制剤は、感光性ハロゲン化銀の形成、化学熟成前又は後等を含む感光層を形成する任意の工程で添加することができる。好ましい添加時期は感光性ハロゲン化銀を含む乳剤の脱塩時ないし塗布直前である。好ましい添加量は $1 \times 10^{-8} \sim 10$ モル/A gモル、更に好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1$ モル/A gモルである。

【0068】本発明の熱現像感光材料は、少なくとも非感光性の有機銀塩、バインダー、前記カルコゲン増感剤で化学増感された感光性ハロゲン化銀及び一般式(2)で表される最高濃度向上剤を含有する感光層を有する。

【0069】本発明において非感光性の有機銀塩は、還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10～30、好ましくは15～25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環を有する複素環式カルボン酸等が好ましく用いられる。また、配位子が、4.0～1

0.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機または無機の銀塩錯体も有用である。

【0070】本発明において好ましく用いられる有機酸銀塩の例としては、Research Disclosure (以降、単に「RD」ともいう) No. 17029及び同No. 29963に記載されており、次のものが挙げられる。脂肪酸の銀塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸との重合反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等)との重合反応生成物の銀錯体等)；チオン類の銀塩または錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒ

ドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩; サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩; 及びメルカプタン誘導体の銀塩。上記の有機銀塩の中でも、脂肪酸の銀塩が好ましく用いられ、更に好ましく用いられるのは、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及び/又はステアリン酸銀である。有機銀塩の好ましい塗布銀量として $2.0 \text{ g/m}^2$ 以下で含有せしめる。更に好ましくは $1.5 \text{ g/m}^2$ 以下である。

【0071】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0072】本発明における有機銀塩は、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは、 $0.04 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、特に $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましい。また有機銀塩粒子の粒径分布の変動係数は好ましくは $1 \sim 30$ である。

【0073】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀(以降、単に「ハロゲン化銀」ともいう)は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。この様に予め調製し、次いで本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することができる。この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば、感光性ハロゲン化銀を調製するときの保護ポリマーとして、米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号に記載されているようなハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号に記載

されているようにハロゲン化銀を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等を適用することができる。

【0074】本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、光センサーとして機能するものである。画像形成後の白濁を低く抑えるため、或いは良好な画質を得るためには、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \sim 0.060 \mu\text{m}$ 、特に $0.02 \sim 0.045 \mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。ハロゲン化銀の形状としては、特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子の何れであってもよい。また、ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

【0075】ハロゲン化銀は、いかなる方法で感光層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は、還元可能な銀源に近接するように配置する。また、ハロゲン化銀は、有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は、有機銀塩に対して $0.75 \sim 30$ 質量%含有することが好ましい。

【0076】ハロゲン化銀の量は、ハロゲン化銀と前述の有機銀塩の総量に対し $50\%$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 25\%$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 15\%$ の間である。

【0077】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、英国特許第1,447,454号に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることができる。

【0078】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は、有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは、有機銀塩と反応してハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは、次のごとき簡単な試験で判別することができる。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を

混入し必要ならば加熱した後にX線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同第3,457,075号、同第4,003,749号、英国特許第1,498,956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説されるが、以下にその一例を示す。

【0079】(1) 無機ハロゲン化物：例えばMX<sub>n</sub>で表されるハロゲン化物（ここでMは、H、NH<sub>4</sub>及び金属原子を表し、nはMがH及びNH<sub>4</sub>のときは1を、Mが金属原子のときはその原子価を表す。金属原子として、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある）。また、臭素水などのハロゲン分子も有効である。

【0080】(2) オニウムハライド類：例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様な第4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドの様な第4級フォスフォニウムハライド、トリメチルスルフォニウムアイオダイドの様な第3級スルフォニウムハライドが挙げられる。

【0081】(3) ハロゲン化炭化水素類：例えば、ヨードフォルム、プロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等が挙げられる。

【0082】(4) N-ハロゲン化合物：例えば、N-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N-ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-ブromoアセトアニリド、N、N-ジブromoベンゼンスルホンアミド、N-ブromo-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジブromo-4,4-ジメチルヒダントイン、N-ブromoウラゾール等が挙げられる。

【0083】(5) その他のハロゲン含有化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。

【0084】これらのハロゲン化銀形成成分は、有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は、有機銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モルである。ハロゲン化銀形成成分は、上記の範囲で2種以上併用されてもよ

い。上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は、作製の目的にあわせ適宜設定する事ができるが、通常、反応温度は-20~70℃、その反応時間は0.1~72時間であり、その反応圧力は、大気圧に設定されるのが好ましい。また、この反応は、後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は、有機銀塩1部当たり0.01~100部、好ましくは0.1~10部である。

【0085】また、ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第3,980,482号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0086】また、これらのハロゲン化銀には、照度不軌や、階調調整の為に元素周期律表の6族から10族に属する金属、例えば、Rh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン及びその錯体又は錯イオンを含有させることができる。特に錯イオンとして添加するのが好ましく、例えば、照度不軌のためにIrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>等のIr錯イオンを添加してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンは、一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のいずれの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加することである。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に、粒子内に分布を持たせて含有させることもできるが、好ましくは、粒子内部に分布をもたせることである。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加する方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加

し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、ハロゲン化銀粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に、予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0087】本発明においては、本発明に係るカルコゲン化合物による化学増感に加えて、従来知られている前述の化学増感剤や下記の化学増感法を併せて行うことができ、化学増感の工程の条件、例えばpAg、温度、時間等については当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0088】還元増感法は、ハロゲン化銀粒子内部に施されるように、ハロゲン化銀粒子の製造工程にて、還元増感剤及び／又は水溶性銀塩を添加することによって施すことが好ましい。なお、ハロゲン化銀製造後に、ハロゲン化銀粒子の表面に還元増感を施す方法も好ましい方法の一つである。

【0089】還元増感剤の好ましい例としては、二酸化チオ尿素、アスコルビン酸及びそれらの誘導体が挙げられる。又、その他の好ましい還元増感剤としては、ヒドラジン、ジエチレントリアミンの如きポリアミン類、ジメチルアミンボラン類、亜硫酸塩類等が挙げられる。還元増感剤の添加量は、還元増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、組成及び晶癖、反応系の温度、pH、pAgなどの環境条件によって変化させることが好ましいが、例えば、二酸化チオ尿素を用いる場合には、概ねハロゲン化銀1モル当たり0.01～2mg用いることにより好ましい結果が得られる。また、アスコルビン酸を用いる場合には、ハロゲン化銀1モル当たり50mg～2gの範囲が好ましい。還元増感の条件として、温度は約40～70℃、時間は約10～200分、pHは5～11、pAgは約1～10の範囲が好ましい。ここでいうpAg値は、Ag<sup>+</sup>イオン濃度の逆数で表す。また、水溶性銀塩を用いる場合には、硝酸銀が好ましい。水溶性銀塩の添加により、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入がなされ、いわゆる銀熟成が施される。銀熟成時のpAgは、1～6が適当であり、好ましくは2～4である。温度、pH及び時間などの条件は、上記の還元増感で記載の条件範囲が好ましい。

【0090】還元増感が施されたハロゲン化銀を含むハロゲン化銀乳剤の安定剤としては、公知の安定剤を用いることができ、特開昭57-82831号に開示されている酸化防止剤及びV. S. Gahler著の論文「Z e i t s h r i f t f u r w i s s e n s c h a f t

liche Photographie Bd. 63, 133 (1969)」及び特開昭54-1019号に記載されているチオスルホン酸類を併用することが本発明においては好ましい。なお、これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀の結晶成長から塗布直前の調製工程までのいずれの過程でもよい。

【0091】本発明の熱現像感光材料は、常温で安定であるが、露光の後に高温（例えば、80℃～140℃）に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0092】本発明の熱現像感光材料においては、還元剤を内蔵することが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びRD第17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類（reductones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファアミドフェノール類；ホスファアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノ、t-ブチル-ヒドロキノ、イソプロピルヒドロキノ及び（2,5-ジヒドロキシフェニル）メチルスルホン）；スルフヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノ類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノ）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシニン類；アジン類（例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ）；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサム酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ；α-シアノフェニル酢酸誘導体；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類（例えば、

10

20

30

40

50

2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン) ; ビスフェノール類 (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル) メタン、ビス (6-ヒドロキシ-*m*-トリ) メシトール (*mesitol*)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 5-エチリデン-ビス (2-*t*-ブチル-6-メチル) フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。

【0093】還元剤は、支持体に対して感光層側の層、即ち感光層あるいは感光層側の他のどの層に添加してもよいが、感光層又は該層に隣接する層に添加することが好ましい。

【0094】還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り  $1 \times 10^{-2} \sim 10$  モル、特に好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$  モルである。

【0095】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ (ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ (ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ (アクリル酸)、ポリ (メチルメタクリル酸)、ポリ (塩化ビニル)、ポリ (メタクリル酸)、コポリ (スチレン-無水マレイン酸)、コポリ (スチレン-アクリロニトリル)、コポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (ビニルアセタール) 類 (例えば、ポリ (ビニルホルマール) 及びポリ (ビニルブチラール))、ポリ (エステル) 類、ポリ (ウレタン) 類、フェノキシ樹脂、ポリ (塩化ビニリデン)、ポリ (エポキシド) 類、ポリ (カーボネート) 類、ポリ (ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ (アミド) 類がある。バインダーは親水性でも非親水性でもよい。

【0096】本発明において、感光層のバインダー量は  $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$  であることが好ましい。更に好ましくは  $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である。 $1.5 \text{ g/m}^2$  未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0097】本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましい。又そのマット剤は、感光層側の全バインダーに対し、質量比で  $0.5 \sim 10\%$  含有することが好ましい。本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土

類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネート等の有機マット剤を用いることができる。マット剤の形状は、定形、不定形いずれでもよいが、好ましくは定形で、特に球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさは、マット剤の体積を球形に換算したときの直径で表され、本発明におけるマット剤の粒径とは、この球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好ましく、更に好ましくは  $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$  である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 $50\%$  以下であることが好ましく、更に好ましくは  $40\%$  以下であり、特に好ましくは  $30\%$  以下となるマット剤である。ここでいう粒子サイズ分布の変動係数とは、

$$\text{変動係数} = \{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100 (\%)$$

で表される。本発明において、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層に添加することであり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層への添加である。マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、或いは塗布液を塗布し乾燥が終了する迄の間にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また、複数の種類のマット剤を添加する場合には、上記両者の方法を併用してもよい。

【0098】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも一層の非感光層を形成することが好ましい。感光層を通過する光の量又は波長分布を制御するため、感光層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成してもよいし、感光層に直接、本発明に係る染料や公知の顔料等を含ませてもよい。感光層は、複数層にしてもよく、階調の調節のため感度の異なる構成、例えば高感層/低感層又は低感層/高感層にしてもよい。各種の添加剤は、感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加してもよい。本発明の熱現像感光材料には、例えば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いてもよい。

【0099】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は、RD第17029号に開示されており、具体的には以下のものを

10

20

30

40

50

挙げることができる。すなわち、イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothiuronium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアニン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（ベンゾチアゾリニリデン））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン）；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、及びテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）等を挙げることができ、特に好ましい色調剤は、フタラゾン又はフタラジンである。

【0100】本発明の熱現像感光材料には、例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4, 639, 414号、同第4, 740, 455

号、同第4, 741, 966号、同第4, 751, 175号及び同第4, 835, 096号に記載された増感色素が使用できる。

【0101】本発明に使用される有用な増感色素は、例えばRD Item 7643IV-A項（1978年12月p. 23）、同Item 1831X項（1978年8月p. 437）に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を、有利に選択することが好ましい。

【0102】例えばA）アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許第2, 161, 331号、西独特許第936, 071号記載のシンプルメロシアニン類、B）ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類に示されたメロシアニン類、C）LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D）赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式（III a）、一般式（III b）で表される4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。赤外レーザー光源の波長は、750nm以上、さらには800nm以上であることが好ましく、このような波長域のレーザーに対応させるためには、特開平4-182639号、同5-341432号、特公平6-52387号、同3-10931号、米国特許第5, 441, 866号、特開平7-13295号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。これらの増感色素は、単独に用いてもよいが、それらを組合せて用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。これは、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質をハロゲン化銀乳剤中に含むことである。

【0103】本発明の熱現像感光材料の画像記録における露光は、Arレーザー（488nm）、He-Neレーザー（633nm）、赤色半導体レーザー（670nm）、赤外半導体レーザー（780nm、830nm）などのレーザー走査露光により行うことが好ましい。本発明に係る熱現像感光材料は、特に、レーザーパワーがハイパワーであることや、感光材料を透明にできる等の観点から、赤外レーザー露光用熱現像感光材料であることが好ましい。

【0104】請求項3の本発明では、熱現像感光材料を



600~900 nmの赤外レーザーで露光することが特徴であり、さらに赤外レーザー露光の波長が750 nm以上、特に好ましくは800 nm以上であることが好ましい。このような波長域のレーザーに対応させるためには、これらの波長域、即ち、赤外域に感度を有するように分光増感させる必要がある。赤外分光増感色素としては公知のものを用いればよい。

【0105】また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを併せて用いることもできる。これらレーザーは、必要とする出力を得るために、複数本合波して用いてもよい。本発明では、 $10^{-2}$ 秒以下の露光時間で感度の改善が著しく、好ましくは $10^{-9}$ 秒以上 $10^{-5}$ 秒以下である。

【0106】請求項4の発明においては、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光装置を用いることが特徴であり、該レーザー走査露光装置を用いることにより、本発明の効果をより発揮することができる。ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として、好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。レーザー光が、感光材料に走査されるときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200  $\mu$ m以下、より好ましくは100  $\mu$ m以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10  $\mu$ mである。このようなレーザー走査露光を本発明に係る感光材料に適用することにより、特に干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0107】また、請求項5に係る発明においては、露光を縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光装置を用いて行うことが特徴である。縦単一モードの走査レーザー光に比べ、本発明に係る方式は、干渉縞様のムラの発生等に起因する画質劣化を減少することができる。縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畳をかけるなどの方法を用いることができる。なお、本発明で言う縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になることが好ましい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

【0108】本発明の熱現像感光材料は、常温では安定であるが、露光後高温に加熱することにより現像がなされる。本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温し現像される。

【0109】熱現像感光材料への熱供給手段としては、

感光層のある面をヒートドラムなどに密着させる方式、感光層のある面の裏側をヒートパネルなどに密着させる方式、または、オープン内をローラーで搬送させる方式などがあるが、感光層のある面をヒートドラムなどに密着させる方式、感光層のある面の裏側をヒートパネルなどに密着させる方式が、熱を安定して供給できる点で好ましく用いられる。熱現像材料と接触するヒートドラムや、ヒートパネルの表面には、密着性と熱伝導性の点でシリコンラバーが貼り付けてあるのが通常である。

【0110】請求項6に係る発明においては、現像温度としては80~200℃で行うことが特徴であり、さらに好ましくは100~140℃である。加熱温度が80℃未満では短時間で十分な画像濃度を得る点で不利であり、又200℃を超えるとバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす恐れがある。現像時間は、迅速処理が望ましく、1~60秒が好ましく、5~30秒がさらに好ましい。

【0111】本発明の熱現像感光材料では、環境適性上、好ましくはモノシート型（画像形成するために供与した材料が全て観察される画像シートとして完成される型）熱現像感光材料である。

【0112】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

《熱現像感光材料試料の作製》以下に示す方法に従い、熱現像感光材料試料1~30を作製した。

（支持体の表面処理）濃度0.160（コニカ社製デンスシトメーターPDA-65での測定値）に青色着色した、厚み175  $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に8 W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施した。

（ハロゲン化銀乳剤の調製）水900 ml中に平均分子量8万のオセインゼラチン7.5 g及び臭化カリウム10 mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に調整した後、硝酸銀7.4 gを含む水溶液370 mlと、（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを上記硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルを含む水溶液370 mlを、pAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3 gを添加し、NaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.045  $\mu$ m、粒子サイズの変動係数12%、（100）面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ、脱塩処理後フェノキシエタノール0.1 gを加え、pH 5.9、pAg 7.5に調整してハロゲン化銀乳剤を得た。

（有機銀塩・ハロゲン化銀混合物の調製）4720 ml

の純水に、ペヘン酸 111.4 g、アラキジン酸 83.8 g、ステアリン酸 54.9 g を 80℃ で溶解した。次いで、高速で攪拌しながら 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を 55℃ に保ったまま、銀として 0.038 モル相当の上記ハロゲン化銀乳剤と純水 450 ml を添加し、5 分間強く攪拌した。次に 1 モル/L の硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、さらに 10 分強く攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が 2  $\mu$ S/cm になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで 40℃ に加熱した窒素気流下で乾燥を行い、有機銀塩とハロゲン化銀との粉末状混合物を得た。

(感光性乳剤分散液の調製) ポリビニルブチラール粉末 (Monsanto 社 Butvar B-79) 14.57 g をメチルエチルケトン (以降、MEK と略すこともある) 145.7 g に溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、500 g の上記有機銀塩・ハロゲン化銀混合物を徐々に添加して十分に混合した。その後 1 mm 径の Zr ビーズ (東レ社製) を 80% 充填したメディア型分散機 (gett zmann 社製) \*

デスモデュ N3300 (モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

カブリ防止剤 (2- (トリプロモメチルスルホニル) -ピリジン)

1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-メチル  
プロパン

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

赤外染料

全感光層の吸収極大の吸光度が 0.9 になる量

(感光層塗布液 Em-1 B の調製) 感光層塗布液 Em-1 A の調製における「感光性乳剤分散液 500 g を用いて、これに窒素気流下で MEK 100 g を攪拌しながら加え 17℃ に保温した」次に、化学増感剤 (カルコゲン増感剤) としてチオ硫酸ナトリウムの 0.25% メタノール溶液を銀 1 モル当たり  $8 \times 10^{-4}$  モル添加して 30 分間化学熟成を施す工程を加えた以外は感光層塗布液 Em-1 A と同様にして感光層塗布液 Em-1 B を調製した。

(感光層塗布液 Em-1 C ~ 1 H の調製) 感光層塗布液 Em-1 B の調製における化学増感剤の種類と量を表 1 ~ 表 4 に記載のカルコゲン増感剤に変更した以外は上記感光層塗布液 Em-1 B と同様にして感光層塗布液 Em-1 C ~ 1 H を調製した。

(感光層塗布液 Em-2 A の調製) 感光層塗布液 Em-1 A の調製において、さらに比較の最高濃度向上剤-1 (10 質量% メタノール溶液) を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル添加した以外は感光層塗布液 Em-1 A と同様

\* にて周速 13 m、ミル内滞留時間 0.5 分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液を調製した。

(感光層塗布液 Em-1 A の調製) 前記感光性乳剤分散液 500 g を用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン (MEK) 100 g を攪拌しながら加え 17℃ に保温した。30 分後、ビス (ジメチルアセトアミド) ジプロプロメイトの 10% メタノール溶液を 2.50 ml 添加して 1 時間攪拌し、さらに、臭化カルシウムの 10% メタノール溶液を 4 ml 添加した後、15 分攪拌した。次いで、色素安定剤-1 と酢酸カリウムの質量比で 1:5 の混合溶液 (色素安定剤-1 の 20 質量% メタノール溶液) 1.8 ml を加え 15 分攪拌した。次に赤外増感色素である Dy e-1 及び色素安定剤-2 の混合溶液 (混合質量比率 1:250、増感色素として 0.1 質量% の MEK 溶液) を 7 ml 添加して 1 時間攪拌した後、温度を 13℃ まで降温してさらに 30 分攪拌した。色素安定剤-3 の 0.2% メタノール溶液を 18 ml 添加した。5 分後、これを 13℃ に保温したまま、ポリビニルブチラール 48 g を添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加して、感光層塗布液 Em-1 A を調製した。なお、上記の操作はすべて窒素気流下で行った。

【0113】

1. 10 g

1. 55 g

15 g

0.5 g

0.5 g

にして感光層塗布液 Em-2 A を調製した。

(感光層塗布液 Em-2 B ~ 2 H の調製) 感光層塗布液 Em-2 A の調製において、表 1 ~ 表 4 に記載の通り、カルコゲン増感剤を添加し、最高濃度向上剤-1 の代わりに、一般式 (2) の最高濃度向上剤を添加し、最高濃度向上剤の添加時に一般式 (3) で表されるカブリ抑制剤の例示化合物を添加した以外は感光層塗布液 Em-2 A と同様にして感光層塗布液 Em-2 B ~ 2 H を調製した。

(感光層塗布液 Em-3 A の調製) 前記感光性乳剤分散液 500 g を用いて、これに窒素気流下で MEK 100 g を攪拌しながら加え 17℃ に保温した。チオシアン酸カリウムの 0.2% メタノール溶液を 4 ml、及び塩化金酸 0.1% メタノール溶液を 2 ml 添加し、90 分間攪拌し、さらに、臭化カルシウムの 10% メタノール溶液を 4 ml 添加した後、15 分攪拌した。次いで、色素安定剤-1 と酢酸カリウムの質量比で 1:5 の混合溶液 (色素安定剤-1 の 20 質量% メタノール溶液) 1.8

mlを加え15分攪拌した。次に、赤外増感色素であるDye-1及び色素安定剤-2の混合溶液(混合質量比率1:250、増感色素として0.1質量%のMEK溶液)を7ml添加して1時間攪拌した後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。色素安定剤-3の0.2%メタノール溶液を18ml添加した。5分後、\*

デスモデュ N3300 (モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

カブリ防止剤(2-(トリプロモメチルスルホニル)-ピリジン)

1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチル  
プロパン

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

赤外染料

全感光層の吸収極大の吸光度が0.9になる量

(感光層塗布液Em-3Bの調製) 感光層塗布液Em-3Aの調製におけるチオシアン酸カリウムの0.2%メタノール溶液を4ml、及び塩化金酸0.1%メタノール溶液を2ml添加する時に、チオ硫酸ナトリウムの0.25%メタノール溶液を銀1モル当たり $6 \times 10^{-4}$ モル添加して30分間化学熟成を施したこと、一般式(3)で表される化合物の例示化合物のMEK溶液を表1~表4記載の通り添加したこと以外は感光層塗布液Em-3Aと同様にして感光層塗布液Em-3Bを調製した。

(感光層塗布液Em-3C~3Gの調製) 感光層塗布液Em-3Bの調製において、表3~表4に記載の通りカルコゲン増感剤と一般式(3)のカブリ抑制剤の種類と量を変更した以外は感光層塗布液Em-3Bと同様にして感光層塗布液Em-3C~3Gを調製した。

(感光層塗布液Em-4Aの調製) 感光層塗布液Em-3Aの調製において、さらに比較の最高濃度向上剤-1(10質量%メタノール溶液)を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル添加した以外は感光層塗布液Em-3Aと同様にして、感光層塗布液Em-4Aを調製した。

(感光層塗布液Em-4B~4Gの調製) 感光層塗布液Em-3Bの調製において、表2~表4に記載の通りカルコゲン増感剤と、増感剤を添加時に一般式(3)のカブリ抑制剤を添加すること、比較の最高濃度向上剤の※

デスモデュ N3300 (モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

カブリ防止剤(2-(トリプロモメチルスルホニル)-ピリジン)

1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチル  
プロパン

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

赤外染料

全感光層の吸収極大の吸光度が0.9になる量

最高濃度向上剤(表4に記載)

表4に記載量

(有機銀塩・ハロゲン化銀混合物の調製) 4720ml 50 の純水に、ベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.

\*これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、下記の添加物を添加して、感光層塗布液Em-3Aを調製した。なお、上記の操作はすべて窒素気流下で行った。

【0114】

1. 10g

1. 55g

15g

0.5g

0.5g

※代わりに、一般式(2)の最高濃度向上剤の種類と量を変更した以外は感光層塗布液Em-3Bと同様にして、感光層塗布液Em-4B~4Gを調製した。

(感光層塗布液Em-5Aの調製) 前記感光性乳剤分散液の調製に使用した有機銀塩・ハロゲン化銀混合物の調製を下記の通り変えた外は前記感光性乳剤分散液と同様にして作製した感光性乳剤分散液500gを用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン(MEK)100gを攪拌しながら加え17℃に保温した。30分後、一般式(3)のカブリ抑制剤を下記表4に記載の通り添加し、15分攪拌した。次いで、色素安定剤-1と酢酸カリウムの質量比で1:5の混合溶液(色素安定剤-1の20質量%メタノール溶液)1.8mlを加え15分攪拌した。次に赤外増感色素であるDye-1及び色素安定剤-2の混合溶液(混合質量比率1:250、増感色素として0.1質量%のMEK溶液)を7ml添加して1時間攪拌した後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。色素安定剤-3の0.2%メタノール溶液を18ml添加した。5分後、これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加して、感光層塗布液Em-5Aを調製した。なお、上記の操作はすべて窒素気流下で行った。

【0115】

1. 10g

1. 55g

15g

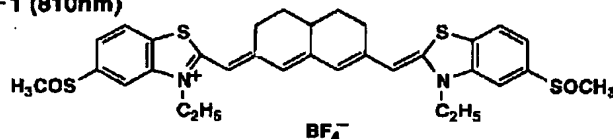
0.5g

0.5g

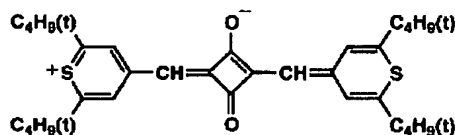
8 g、ステアリン酸 54.9 g を 80℃ で溶解した。次いで、高速で攪拌しながら 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を 55℃ に保ったまま、銀として 0.038 モル相当の上記ハロゲン化銀乳剤と純水 450 ml と一般式 (1-1) 又は (1-2) のカルコゲン増感剤を下記表 1 のように添加し、5 分間強く攪拌した。次に 1 モル/L の硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、さらに 1.0 分間強く攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が  $2 \mu S/cm$  になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで 40℃ に加熱した窒素気流下で乾燥を行い、有機銀塩とハロゲン化銀との粉末状混合物を得た。

(感光層塗布液 Em-5B~Em-5D の調製) 上記感光層塗布液 Em-5A の調製における有機銀塩・ハロゲン化銀混合物の調製の際の一般式 (1-1) 又は (1-2) のカルコゲン増感剤の添加量を下記表 4 の通りに変え、かつ感光性乳剤分散液 500 g を用いて、これに窒素気流下で MEK 100 g を攪拌しながら加え 17℃ に保温した後、一般式 (3) のカブリ抑制剤の添加量と一般式 (2) の最高濃度向上剤の添加量を下記表 4 記載の通り変更して施した以外は感光層塗布液 Em-5A と同様に感光性塗布液 Em-5B~5D を調製した。

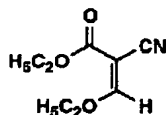
Dye-1 (810nm)



赤外染料



最高濃度向上剤-1

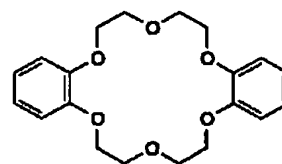


【0118】上記各感光層塗布液を前記支持体表面上層及び下層の2層の感光層を塗布し、乾燥して熱現像感光材料試料1~30を作製した。各試料No. における上層及び下層の感光層塗布液の組み合わせを下記表1~

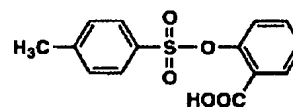
\* 【0116】

【化19】

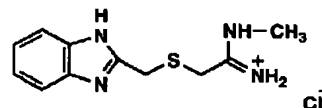
色素安定剤-1



色素安定剤-2



色素安定剤-3



【0117】

【化20】

\*

表4に示す。

【0119】

【表1】

試料No.	感光層	乳剤No.	カルコゲン増感剤		最高濃度向上剤		かぶり抑制剤		備考
			種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	
1	上層	Em-1A	—	—	—	—	—	—	比較例
	下層	Em-1A	—	—	—	—	—	—	
2	上層	Em-1B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	比較例
	下層	Em-2A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	
3	上層	Em-2A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	比較例
	下層	Em-2A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	
4	上層	Em-1B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	比較例
	下層	Em-2A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	
5	上層	Em-1B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	2-3	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
6	上層	Em-1C	Se	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2C	Se	$3.0 \times 10^{-4}$	2-7	$3.0 \times 10^{-2}$	3-9	$1.0 \times 10^{-5}$	
7	上層	Em-1D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	2-34	$3.0 \times 10^{-2}$	3-12	$1.0 \times 10^{-5}$	
8	上層	Em-1E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	2-17	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	

【0120】

\* \* 【表2】

試料No.	感光層	乳剤No.	カルコゲン増感剤		最高濃度向上剤		かぶり抑制剤		備考
			種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	
9	上層	Em-1F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	2-11	$3.0 \times 10^{-2}$	3-5	$1.0 \times 10^{-5}$	
10	上層	Em-1G	1-27	$1.2 \times 10^{-3}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2G	1-27	$1.2 \times 10^{-3}$	2-14	$3.0 \times 10^{-2}$	3-10	$1.0 \times 10^{-5}$	
11	上層	Em-1H	1-28	$1.0 \times 10^{-3}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-2H	1-28	$1.0 \times 10^{-3}$	2-35	$3.0 \times 10^{-2}$	3-18	$1.0 \times 10^{-5}$	
12	上層	Em-1A	—	—	—	—	—	—	比較例
	下層	Em-4A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
13	上層	Em-1B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	2-3	$3.0 \times 10^{-2}$	3-9	$1.0 \times 10^{-5}$	
14	上層	Em-1C	Se	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4C	Se	$3.0 \times 10^{-4}$	2-7	$3.0 \times 10^{-2}$	3-12	$1.0 \times 10^{-5}$	
15	上層	Em-1D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	2-34	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
16	上層	Em-1E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	2-17	$3.0 \times 10^{-2}$	3-5	$1.0 \times 10^{-5}$	

【0121】

【表3】

試料No.	感光層	乳剤No.	カルコゲン増感剤		最高濃度向上剤		かぶり抑制剤		備考
			種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	
17	上層	Em-1F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	2-11	$3.0 \times 10^{-2}$	3-10	$1.0 \times 10^{-5}$	
18	上層	Em-1G	1-28	$1.0 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-4G	1-28	$1.0 \times 10^{-4}$	2-14	$3.0 \times 10^{-2}$	3-18	$1.0 \times 10^{-5}$	
19	上層	Em-3A	—	—	—	—	—	—	比較例
	下層	Em-4A	—	—	最高濃度向上剤-1	$3.0 \times 10^{-2}$	—	—	
20	上層	Em-3B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	本発明
	下層	Em-4B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	2-3	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
21	上層	Em-3C	S <sub>8</sub>	$3.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-9	$1.0 \times 10^{-5}$	本発明
	下層	Em-4C	S <sub>8</sub>	$3.0 \times 10^{-4}$	2-7	$3.0 \times 10^{-2}$	3-9	$1.0 \times 10^{-5}$	
22	上層	Em-3D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-12	$1.0 \times 10^{-5}$	本発明
	下層	Em-4D	1-8	$8.0 \times 10^{-4}$	2-34	$3.0 \times 10^{-2}$	3-12	$1.0 \times 10^{-5}$	
23	上層	Em-3E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	—	—	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	本発明
	下層	Em-4E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	2-17	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
24	上層	Em-3F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-5	$1.0 \times 10^{-5}$	本発明
	下層	Em-4F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	2-11	$3.0 \times 10^{-2}$	3-5	$1.0 \times 10^{-5}$	

【0122】

\* \* 【表4】

試料No.	感光層	乳剤No.	カルコゲン増感剤		最高濃度向上剤		かぶり抑制剤		備考
			種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	種類	添加量 (モル/Agモル)	
25	上層	Em-3G	1-28	$1.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-10	0.03	本発明
	下層	Em-4G	1-28	$1.0 \times 10^{-4}$	2-34	$3.0 \times 10^{-2}$	3-10	$1.0 \times 10^{-5}$	
26	上層	Em-3E	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	—	—	3-18	0.03	本発明
	下層	Em-4B	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-4}$	2-3	$3.0 \times 10^{-2}$	3-18	$1.0 \times 10^{-5}$	
27	上層	Em-3F	1-13	$6.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-6	0.03	本発明
	下層	Em-4C	1-27	$1.0 \times 10^{-4}$	2-7	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
28	上層	Em-3G	1-28	$1.0 \times 10^{-4}$	—	—	3-6	0.03	本発明
	下層	Em-4D	1-8	$1.2 \times 10^{-3}$	2-34	$3.0 \times 10^{-2}$	3-6	$1.0 \times 10^{-5}$	
29	上層	Em-5A	1-8	$1.2 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	本発明
	下層	Em-5B	—	—	2-3	$3.0 \times 10^{-2}$	3-12	$1.0 \times 10^{-9}$	
30	上層	Em-5C	1-8	$1.2 \times 10^{-5}$	—	—	3-12	$1.0 \times 10^{-9}$	本発明
	下層	Em-5D	1-8	$0.4 \times 10^{-5}$	2-9	$3.0 \times 10^{-2}$	3-12	$1.0 \times 10^{-9}$	

【0123】表1～表4において、カルコゲン増感剤、最高濃度向上剤、及びかぶり抑制剤の種類の欄の数字は、本発明の例示化合物の番号である。

(表面保護層塗布液の調製) MEKを865g攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB171-15)を96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社製、パラロイドA-21)を4.5g、ビニルスルホン化合物HD-1(\*1)を1.5g、ベンゾトリアゾールを1.0g、F系活性剤(旭硝子社製、サーフロンKH40)を1.0g添加し溶解した。次に下記マット剤分散液30gを添加して攪拌しながら、フタラジン15gを添加して、表面保護層塗布液を調製した。

【0124】(\*1) HD-1: 1, 3- {ビス(ビニルスルホン)}-2-ヒドロキシプロパン

40 (マット剤分散液の調製) セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB171-15) 7.5gをMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム(Speciality Minerals社製、Super-Pflex200) 5gを添加し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて8000rpmで30min分散しマット剤分散液を調製した。

(バック面塗布液の調製) MEK830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB381-20) 84.2

g、ポリエステル樹脂（Bostic社製、Vitel PE2200B）4.5gを添加し溶解した。溶解した液に、染料を、バック面の塗布試料における染料の吸収極大の吸光度が0.35となるように添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系界面活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系界面活性剤（大日本インク社製、メガファッグF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社製、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌し、バック面塗布液を調製した。（感光層面側の塗布）前記調製した各感光層塗布液及び各表面保護層塗布液を用いて、表1記載の構成で支持体側から感光層下層、感光層上層及び表面保護層を、それぞれ押し出しコーターを用いて、同時重層塗布することにより熱現像感光材料試料1～30を作製した。なお、塗布は、感光層下層が塗布銀量として $0.6\text{ g/m}^2$ 、感光層上層が塗布銀量として $0.5\text{ g/m}^2$ 、表面保護層が乾燥膜厚として $1.45\text{ }\mu\text{m}$ になる様に行った。その後、乾燥温度 $75^\circ\text{C}$ 、露点温度 $10^\circ\text{C}$ の乾燥風を用いて、5分間乾燥を行った。

（バック面側の塗布）上記調製したバック面塗布液を、それぞれ乾燥膜厚が $3.5\text{ }\mu\text{m}$ になるように押し出しコーターを用いて塗布、乾燥を行った。乾燥温度は $100^\circ\text{C}$ 、露点温度 $10^\circ\text{C}$ の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。なお、感光層面側とバック面側の各塗布液の組み合わせは、表1記載の構成で行った。

《熱現像感光材料の評価》上記作製した熱現像感光材料試料1～30について、以下の方法にて特性評価を行った。

（カブリ及び感度の測定）上記作製した各熱現像感光材料試料を半切りサイズに加工した後、各々の試料を $810\text{ nm}$ の半導体レーザーで像様露光を施した。なお、露光においては、試料の露光面と露光レーザー光の角度は $80^\circ$ とし、また、レーザーの出力は、 $75\text{ mW}$ とし、高周波重畳を縦マルチモードで出力した。露光時間は1

$\times 10^{-7}$ 秒で露光した。熱現像処理は、ヒートドラムを用いて均一加熱を行い、処理条件は、 $126^\circ\text{C}$ 、13秒で行った。以上のようにして作製した熱現像処理済み試料の濃度を光学濃度計（コニカ社製 PD-82）で測定し、濃度Dと露光量 $-\log E$ からなる特性曲線を作製し、最小濃度（カブリ濃度）及び感度を測定した。なお、感度は最小濃度（カブリ濃度）より1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、試料1のカブリ濃度及び感度をそれぞれ100とした相対値で表示した。写真特性値ガンマは、特性曲線の傾き（階調）を表す。ここでは、ガンマは（最小濃度+0.25）から（最小濃度+2.0）の傾きを示す。なお試料1を基準100として、試料2～30は相対値で表示した。

（銀色調の評価）現像済み試料を目視評価で、画像部分の現像銀の色調を下記の3段階で評価した。

【0125】◎：黒色、良い

△：黒褐色

×：黄色、悪い

（生保存性の評価）熱現像感光材料試料を、内部が $25^\circ\text{C}$ で相対湿度55%に保たれた遮光性の密閉容器中に封入し、 $50^\circ\text{C}$ で7日間経時した。これを強制経時処理という。比較として同じ熱現像感光材料試料を、 $25^\circ\text{C}$ で相対湿度55%にて遮光容器中に7日経時保存した。これを比較用経時処理という。これらの処理を施した各試料を、前記カブリ、感度の評価に用いたものと同じ露光及び熱現像を行い、カブリ部分の濃度を下式により測定した。

【0126】（カブリ濃度の増加巾）＝（強制経時処理時のカブリ濃度）－（比較用経時処理時のカブリ濃度）  
測定したカブリ濃度の増加巾を、熱現像感光材料の保存安定性の尺度とし、数値としては、試料1のカブリ濃度の増加巾を100とした相対値で表した。

【0127】以上により得られた各結果を下記表5に示す。

【0128】

【表5】

10

20

30

試料No.	かぶり	感度	ガンマ	銀色調	生保存かぶり	備考
1	100	100	3.4	△	100	比較例
2	119	104	8.0	×	126	比較例
3	123	85	12.0	×	132	比較例
4	112	87	8.0	×	139	比較例
5	95	115	3.5	◎	96	本発明
6	94	116	3.5	◎	95	本発明
7	90	120	3.5	◎	88	本発明
8	92	129	3.6	◎	89	本発明
9	93	126	3.6	◎	91	本発明
10	96	125	3.6	◎	92	本発明
11	95	121	3.7	◎	91	本発明
12	124	88	8.0	×	142	比較例
13	96	120	3.5	◎	94	本発明
14	95	121	3.5	◎	90	本発明
15	91	125	3.6	◎	88	本発明
16	93	132	3.6	◎	90	本発明
17	95	129	3.6	◎	91	本発明
18	97	127	3.5	◎	91	本発明
19	125	91	8.0	×	145	比較例
20	89	126	3.5	◎	85	本発明
21	88	127	3.5	◎	82	本発明
22	83	138	3.6	◎	78	本発明
23	84	140	3.6	◎	79	本発明
24	84	139	3.6	◎	80	本発明
25	86	133	3.5	◎	83	本発明
26	86	141	3.6	◎	81	本発明
27	84	140	3.6	◎	78	本発明
28	86	135	3.6	◎	78	本発明
29	82	140	3.6	◎	81	本発明
30	83	142	3.7	◎	77	本発明

【0129】表5から明らかなように、本発明の試料は、比較例と対比して、カブリ濃度が低く、十分な感度があり、銀色調が改良され、良好な階調性を有し、医用感光材料として優れていること、及び熱現像感光材料の保存安定性も優れていることがわかる。

\*

\*【0130】

【発明の効果】本発明によれば、高感度でカブリが低く、保存安定性が良好で、かつ銀色調に優れる熱現像感光材料とそれによる画像形成方法が提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 D 13/00

識別記号

F I  
G 0 3 D 13/00

テームコード(参考)  
H